Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Glenz

aus Basel

BASEL
Graph. Anstalt W. Wassermann
1924

Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Karl Glenz

aus Basel

BASEL
Graph. Anstalt W. Wassermann
1924

Herrn Karl Glenz wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 16. Mai 1923.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. A. Buxtorf
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT
GEWIDMET

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

XVI. Acetylenderivate, Ketone, Isonitrile;

bearbeitet von *Karl Glenz.*

[Eingelaufen am 27. November 1923.]

Es sind bis jetzt erst sehr wenige optisch aktive Körper mit 3-facher Bindung polarimetrisch untersucht worden. Die erste Verbindung war wohl der *Phenylpropiolsäure-menthylester* der von Walden[1]) und später von Rupe und mehreren Mitarbeitern[2]) gemessen worden ist. Beide Beobachter fanden, daß der 3-fach ungesättigte Körper weniger stark dreht als der Zimtsäure-menthylester mit seiner Doppelbindung. Wir haben neuerdings festgestellt, daß die ganze Reihe der Menthylester von der Hydrozimtsäure bis zur Phenylpropiolsäure eine normale Rotationsdispersion besitzt.

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
$C_6H_5.C{\equiv}C.CO_2Me$	72,56°	669,4	0,3191	119,8
$C_6H_5CH{=}CH.CO_2Me$	75,80°	670,2	0,3345	122,6
$C_6H_5CH_2{-}CH_2.CO_2Me$	58,52°	683,6	0,2691	112,1

Es wurde damals folgendes darüber gesagt: „Die dreifache Bindung enthält noch mehr freie Energie als die doppelte. Es sind in ihr noch mehr unbetätigte Valenzen anzunehmen als in jener; in der Phenylpropiolsäure haben wir also wie in der Phenylzimtsäure eine Häufung ungesättigter Reste."

Indessen ist das durchaus nicht die Regel, daß die Körper mit 3-facher Bindung in allen Fällen schwächer drehen als die 2-fach ungesättigten. So fanden z. B. Pickard und Kenyon[3]), daß der *Phenylpropiolsäure-ester* des optisch aktiven

[1]) Walden, Z. phys. Ch. **20**, 569 (1896).
[2]) A. **369**, 329 und **358** (1909).
[3]) Pickard und Kenyon, Soc. **99**, 46 (1911).

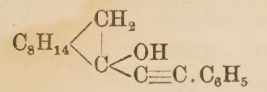
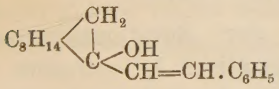
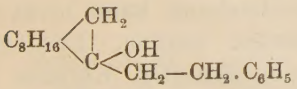
Methyl-n-Hexylcarbinols eine beträchtlich stärkere Drehung aufweist als der Zimtsäureester dieses Alkohols.

Phenylpropiolsäureester	$[\alpha]_D^{17}$ +50,80
α-Zimtsäureester	$[\alpha]_D^{17}$ +40,19
Hydrozimtsäureester	$[\alpha]_D^{17}$ +12,19

Und in einer in Kürze zu veröffentlichenden Arbeit des einen von uns mit Herrn Vonäsch über „optisch aktive Ester von Acetylenalkoholen" wird gezeigt werden, daß unter Umständen Substanzen mit der doppelten Bindung eine schwächere optische Drehung besitzen können als die mit einer 3-fachen. Es hängt offenbar ganz von kleinen Verschiedenheiten in der Konstitution ab, ob das eine oder das andere der Fall ist. In der vorliegenden Arbeit, die von uns nur als Vorstudie betrachtet wird zur Untersuchung der 3-fach-ungesättigten Körper, läßt sich eine bestimmte Regel darüber noch nicht aufstellen.

Als Grundlage für die nachfolgenden Diskussionen sei an der Arbeitshypothese festgehalten, daß Acetylenderivate den größten Energieinhalt besitzen.

Die erste der hier zu beschreibenden Reihe betrifft Abkömmlinge des Borneols.

		$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
(I)		− 27,37°	573,3	0,1014	182,5
(II)		−101,7°	579,8	0,0962	179,8
(III)		− 25,45°	634,9	0,0536	146,9

Alle 3 Körper besitzen *normale Rotationsdispersion* (Drehungen in 10-proc. Benzollösung), wenigstens wenn man als Prüfung dabei das von Lowry und Dixon[1]) vorgeschriebene Verfahren (Auftragen der reziproken spezifischen Drehungen über die Quadrate der Wellenlängen) benützt. Vielleicht ist die nur

[1]) Lowry und Dixon, Soc. **107**, 1173 (1915).

geringe Drehung des 3-fach ungesättigten Körpers die Wirkung einer „Häufung der ungesättigten Gruppen“, welche so oft eine starke Erniedrigung des Drehungsvermögens bedingt.

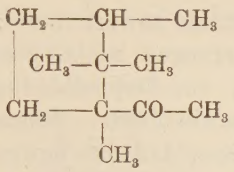
Der vollkommen hydrierte Körper scheint aber einem ganz andern optischen Typus anzugehören, wegen der so sehr verschiedenen Konstanten (die Kurve der Rotationsdispersion ist stark nach rechts verschoben im Vergleich zu der Kurve der beiden ungesättigten Verbindungen), weil viel größeres λ_α und viel kleineres λ_0^2.

Die zweite homologe Reihe betrifft Körper, welche als Derivate eines *Campholketones* aufzufassen sind. Indessen läßt sich diese Reihe nicht mehr zum Vergleich heranziehen; denn schon Rupe und Jäggi[1]) haben in einer früheren Arbeit gezeigt, daß die durch Einwirkung von Campholsäurechlorid auf Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumbromid und α-Naphthylmagnesiumbromid entstehenden Ketone eine außergewöhnliche Anomalie der Rotationsdispersion zeigen. Erst der gesättigte, mit Phenyläthylmagnesiumbromid dargestellte Körper verhält sich normal.

		$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.	
(IV)	$C_8H_{14}\langle{}^{CH_3}_{CO.C\equiv C.C_6H_5}$	45,38°	1427,0	−0,2769	imaginär	Drehungen in 10-proc. Benzollsg.
(V)	$C_9H_{17}CO.CH{=}CH.C_6H_5$	45,31°	808,2	−0,0428	„	
(VI)	$C_9H_{17}CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	40,51°	733,9	−0,0087	„	
(VII)	$C_9H_{17}CO.CH{=}CH.C_6H_5$	54,29°	870,5	—0,0988	„	

Wegen der großen Anomalie der Rotationsdispersion (außergewöhnlich großes λ_α, großes negatives λ_0^2) scheidet das Acetylenderivat (IV), hier aus; seine Drehung kann nicht mit der der nachfolgenden Glieder verglichen werden. Das durch partielle Reduktion des dreifach ungesättigten Ketones erhaltene Keton mit der Doppelbindung (V) zeigt mit kleinem negativem λ_0^2 eine kleine relative oder komplexe Anomalie der Rotationsdispersion. Ein Keton von derselben Konstitutionsformel wurde schon von Einem von uns und Kloppenburg durch Kondensation von *Methylcampholketon*

[1]) Ann. **428**, 164 (1921).



und Benzaldehyd dargestellt (VII)[1]), aber die Eigenschaften dieser beiden Körper weichen bedeutend voneinander ab.

Die von Rupe und Kloppenburg dargestellte Substanz (VII) ist ein fester, schwach gelblicher, gut krystallisierender Körper vom Schmelzp. 45°, der durch Reduktion des Acetylenketons erhaltene (V) ist eine Flüssigkeit. Zweifellos ist der zweite durch partielle Hydrierung entstandene Körper nicht ganz rein, er wird noch kleine Mengen sowohl des dreifach ungesättigten als des ganz gesättigten Ketones enthalten. Immerhin gelang es uns auf keine Weise die Verbindung fest zu erhalten, so daß doch daran zu denken ist, daß die beiden Ketone (V) und (VII) im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie zueinander stehen.

Die Synthesen beider Ketone gingen von der *Campholsäure* aus. Das eine wurde aus dem Chlorid mit Zinkmethyl dargestellt, worauf dann die Kondensation mit Benzaldehyd erfolgte. Bei dem andern wurde das Chlorid mit Phenylacetylenmagnesiumbromid behandelt und die 3-fache Bindung partiell hydriert. Wir wollen deshalb das nach Kloppenburg dargestellte Keton als eine einheitliche chemische Verbindung betrachten, ebenso sein leicht zu erhaltendes Reduktionsprodukt. Das vollkommen gesättigte Keton (VI) ist nach mehreren Methoden dargestellt worden:

1. Durch Weiterhydrierung des ungesättigten Ketons von Kloppenburg (Reduktion des Benzal-methyl-camphol-ketons).
2. Durch vollständige Hydrierung des Acetylenketons und
3. Aus dem Chlorid der Campholsäure und Phenyläthylmagnesiumbromid.

Die optischen Konstanten für $C_9H_{17}CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ seien in folgender kleinen Tabelle wiedergegeben.

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
1. Siedep. 13 mm	keines	51,17°	700,8	0,0128	79,3
188—189°	Benzol	48,24°	705,5	0,0063	56,2
2. Siedep. 12 mm	keines	39,96°	701,1	0,0101	78,4
178—181°	Benzol	40,51°	733,9	−0,0087	—
3. Siedep. 10 mm	keines	37,57°	712,6	0,0069	59,1
178—181°	Benzol	33,84°	709,8	0,0114	75,9

[1]) Hel. 2, 372 (1919).

Die Konstanten stimmen soweit überein, daß an der optischen Identität dieser Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Mit dem Verschwinden der Doppelbindung fällt ja auch eine eventuelle *cis-trans*-Isomerie dahin. Nimmt man als Mittel für $[\alpha]_D = 41{,}9^0$, so sieht man, daß das hydrierte Derivat, das eine ganz normale Rotationsdispersion aufweist, schwächer dreht[1]) als der Körper mit der Doppelbindung ($[\alpha]_D = 54{,}29^0$).[2])

Im Verlauf der Arbeit wurden noch zwei weitere Ketone erhalten, deren optische Konstanten hier zusammengestellt sein mögen:

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.	
(VIII) $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C=CH.CO.C_6H_5}$	$-39{,}97^0$	604,5	0,0769	167,7	Drehungen in 10-proc. Benzollösungen
(IX) $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CH-CH_2.CO.C_6H_5}$	$-16{,}66^0$	662,7	0,0355	124,9	

Obgleich das vollkommen gesättigte Produkt (IX) in normaler Weise schwächer dreht als das ungesättigte (VIII), so können die beiden Körper unseres Erachtens nicht direkt miteinander verglichen werden, da bei der Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entstanden ist. Das geht ja auch aus den sehr verschiedenen Konstanten hervor. Die Rotationsdispersion beider Körper ist ganz normal.

Zur Ergänzung dieser Untersuchungen über den optischen Einfluß der dreifachen Bindung zogen wir noch eine andere Gruppe von Substanzen heran, welche zweifellos ebenso starken, wenn nicht stärker ungesättigten Charakter besitzen als die Acetylenderivate. Wir meinen damit die *Isonitrile*, in denen wir ein zweiwertiges Kohlenstoffatom anzunehmen haben oder ein Kohlenstoffatom mit zwei freien Valenzen. Es interessierte uns deswegen sehr, die Rotationsdispersion *optisch aktiver Iso-*

---

[1]) Vgl. die Tabelle auf S. 186, doch wurde nur das nach 2. dargestellte Derivat berücksichtigt.

[2]) Dasselbe Keton ist auch früher schon von Rupe und Jäggi (a. a. O.) dargestellt worden, da aber damals nur mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet werden konnte, so war der Körper zweifellos noch nicht rein, seine optische Drehung war viel zu schwach.

nitrile kennen zu lernen. Über die Verbrennungswärme der Isonitrile ist folgendes bekannt:

Nitrile.		*Isonitrile.*		*Differenz.*
CH_3CN	304	$CH_3N=C$	319	15
C_2H_5CN	459	$C_2H_5N=C$	480	21
C_3H_7CN	616	$C_3H_7N=C$	639	23
C_4H_9CN	776	$C_4H_9N=C$	795	19

Die Isonitrile haben in allen Fällen eine größere Verbrennungswärme als die entsprechenden Nitrile, der Unterschied beträgt 15—20 Cal.

Im optisch aktiven *Amylisonitril* erhielten wir den ersten Vertreter dieser gesuchten Verbindungen.

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Amylisonitril . . .	0,35°	353,2	0,0934	107,71
Amylcyanid	0,76°	617,7	0,0573	147,89
Hexylamin	0,86°	682,5	0,0352	128,09
Benzyliden-hexylamin	1,41°	640,9	0,1218	223,58

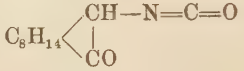
Es sei hier bemerkt, daß der zur Darstellung dieser Körper benützte optisch aktive Amylalkohol nicht ganz rein war. Er enthielt noch etwa 3—4 Proc. optisch inaktiven Alkohol, so daß alle Drehungen ein wenig zu klein ausgefallen sind.

Das Amylisonitril hat eine Kurve der Rotationsdispersion, welche vollkommen anormal verläuft, indem sie von der grünen bis zur blauen Linie horizontal geht. Wir haben es hier also mit einem Fall von totaler Anomalie der Rotationsdispersion zu tun, so daß es eigentlich keinen Zweck hat, die Konstanten λ_α usw. anzuführen. Aber auch alle andern Verbindungen besitzen eine starke komplexe Anomalie der Rotationsdispersion, die allerdings im *Benzylidenhexylamin* nur noch schwach ausgeprägt ist.

Dagegen scheint ein zweites optisch aktives Isonitril, das *3-Methyl-cyclohexylisonitril* eine normale Rotationsdispersion zu besitzen, wenigstens wenn man nach Lowry und Dixon die reziproken spezifischen Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen aufträgt (nach der Drudeschen Formel).

	$[\alpha]_D$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.	
Methylcyclohexylisonitril .	−0,77°	1035	−0,1110	—	in 10-proc. Benzollsg.
Methylcyclohexylamin . .	−2,09°	921	−0,1074	—	
Campherisocyanat	209,8°	595,1	0,0850	173,5	

Betrachtet man aber diese ungemein flache Kurve mit einem außergewöhnlich großen λ_a und einem negativen λ_0^2, so steigen Zweifel auf, ob dieses Verhalten nicht als ein stark anomales anzusprechen ist. Das gleiche gilt für die Kurve des aus dem Nitril durch Reduktion gewonnenen *3-Methyl-cyclohexylamin.* Die Kurven gleichen sich sehr; muß man die eine als anomal bezeichnen, so gilt es auch für die andere und umgekehrt. Da kein Grund vorliegt, daß das Amin eine anomale Rotationsdispersion zeigen sollte, so kamen wir zu dem Schlusse, daß auch das Isonitril sich wahrscheinlich normal verhält. Schließlich wurde noch ein optisch aktives *Isocyanat* untersucht, nämlich das von Forster und Fierz dargestellte *α-Camphersocyanat*[1])



Die Rotationsdispersion dieses Körpers war bisher noch nicht gemessen worden. Das Resultat war: ganz normale Rotationsdispersion; denn die Konstanten gehen sehr nahe an die der Methylencampherderivate heran. Diese Art einer ungesättigten Gruppierung (Konjugation) bewirkt offenbar keine Anomalie.

Katalytische Reduktion von Phenylacetylen.

Werden 20 g des Kohlenwasserstoffs, gelöst in 600 ccm 50-proc. Alkohol und 150 ccm Essigester, mit 40 g frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt, so werden 8210 ccm Wasserstoff (ber. für $2H_2$ 9400 ccm) in $4^1/_2$ Stunden aufgenommen. Die Wasserstoffaufnahme hört dann auf. In sehr guter Ausbeute war reines Äthylbenzol entstanden.

Versuche zur Darstellung eines Kondensationsproduktes von Methylencampherchlorid mit Acetylen oder Phenylacetylen.

Verschiedene Versuche Acetylenmagnesiumbromid[2]) mit Methylencampherchlorid umzusetzen, blieben erfolglos. Ebenso gelang es nicht, Acetylen-dimagnesiumbromid[3]) mit Methylencampherchlorid umzusetzen. Es wurde dann versucht, Methylencampherchlorid mit Phenylacetylennatrium[4]) in Reaktion zu bringen. Aber auch dies gelang nicht, ebensowenig wie Versuche, bei denen Methylencampherchlorid und Phenylacetylenjodid[5]) mit Natrium behandelt wurden.

---

[1]) M. O. Forster und Fierz, Soc. 87, I, 110 (1905); C. 1905, I, 820, 1017.

[2]) Bernardo Otto, Atti R. (5) 13, II, 187 (1904); C. II, 943 (1904).

[3]) Jositsch, Bl. 30, 209 (1903).

[4]) A. 308, 275 (1899).

[5]) A. 308, 292 (1899).

Lösungsmittel[1])		Abgelesene Drehungen.				Spez. Gew. $d^{20}/_4$	
		C	D	Hg[2])	F		
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C=CH.CO.C_6H_5}$	B	− 2,36°	− 3,18°	− 3,97°	− 5,71°	0,8907	1.
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CH-CH_2.CO.C_6H_5}$	B	− 0,83°	− 1,11°	− 1,39°	− 1,99°	0,8882	2.
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C(OH).C\equiv C.C_6H_5}$	B	− 1,46°	− 2,06°	− 2,68°	− 4,11°	0,8880	3.
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C(OH).CH=CH.C_6H_5}$	B	− 6,40°	− 8,64°	−10,82°	− 15,85°	0,8866	4.
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C(OH).CH=CH.C_6H_5}$	S	−44,85°	−60,15°	−74,98°	−108,08°	1,001	5.
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5}$	B	− 1,37°	− 1,85°	− 2,28°	− 3,27°	0,8841	6.
$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{C(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5}$	S	−10,30°	−13,18°	−15,80°	− 21,16°	0,9843	7.
$C_9H_{17}.CO.C\equiv C.C_6H_5$	B	3,39°	4,02°	4,45°	4,58°	0,8859	8.
$C_9H_{17}.CO.CH=CH.C_6H_5$	B	3,26°	4,01°	4,62°	5,37°	0,8850	9.
$C_9H_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	B[3])	2,84°	3,59°	4,17°	5,21°	0,8863	10.
$C_9H_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	S[3])	16,21°	20,30°	23,78°	30,32°	1,016	11.
$C_9H_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	B[4])	2,37°	2,99°	3,52°	4,40°	0,8835	12.
$C_9H_{17}.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$	S[4])	14,71°	18,36°	21,47°	27,18°	0,9774	13.
Amylisonitril	S	0,08°	0,14°	0,18°	0,18°	0,7821	14.
Amylcyanid	S	0,21°	0,31°	0,35°	0,47°	0,8059	15.
Hexylamin	S	0,24°	0,33°	0,39°	0,47°	0,7648	16.
Benzal-hexylamin	S	0,54°	0,68°	0,82°	0,95°	0,9048	17.
Methyl-cyclohexyl-isonitril	S	− 0,3°	0,34°	0,36°	− 0,50°	0,8759	18.
Methyl-cyclohexyl-amin	S	− 0,73°	− 0,89°	− 1,02°	− 1,31°	0,8518	19.
Campherisocyanat	B	14,20°	18,71°	23,00°	32,45°	0,8918	20.

[1]) B − 10-proc. Benzollösung. S = in Substanz ohne Lösungsmittel.
[2]) $\lambda = 546{,}3$.
[3]) Durch Reduktion des Acetylenderivates erhalten.
[4]) Synthetisch dargestellte Substanz.

Kondensation von Methylencampherchlorid mit Phenylacetylen-magnesiumbromid.[1])

2,4 g Magnesium mit einigen Körnchen Jod versetzt, 11 g Bromäthyl und 50 ccm Äther. Zu einer auf diese Weise dargestellten Grignardsalzlösung werden durch den Kühler 10 g Phenylacetylen in Äther gelöst hinzugegeben. Die Reaktion setzt unter Aufsieden sofort ein. Schließlich wird noch 24 Stunden lang gekocht, der gelbe Inhalt teilt sich dann in 2 Schichten, unten setzt sich ein schweres Öl ab. Darauf werden 17 g Methylencampherchlorid, in wenig Äther gelöst, hinzugetropft, wobei nur eine schwache Erwärmung wahrgenommen wird. Nachdem wieder 24 Stunden lang gekocht worden ist, gießt man das Reaktionsprodukt auf Eis, säuert mit verd. Essigsäure an, nimmt mit Äther auf und schüttelt die Lösung mit Natriumcarbonat durch. Das Reaktionsprodukt wird unter 11 mm Druck destilliert. Von 100—115° gehen 5,2 g Vorlauf über, der aus unverändertem Chlorid besteht. Das Hauptprodukt bilden 9 g eines zimtartig riechenden, gelben Öles vom Siedep. 210—212°. Im Kolben bleibt viel Harz zurück. Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein Additionsprodukt von Phenylacetylen an Methylencampherchlorid vor.

0,1957 g Subst.: 0,0928 g AgCl.

$C_{18}H_{21}Cl$ Ber. Cl. 11,80 Gef. 11,73.

Einige Versuche, welche unternommen wurden, um das Halogen durch Wasserstoff zu ersetzen, Kochen mit Zinkstaub und Eisessig oder Natriumamalgam, blieben erfolglos. Ebenso konnte durch Erhitzen mit Anilin oder Chinolin kein Halogenwasserstoff abgespalten werden. Bei der Behandlung mit Brom werden leicht 4 Atome aufgenommen.

Einwirkung von Phenylacetylen-magnesiumbromid auf Campher. Phenylacetylenborneol (I S. 185).

Phenylacetylenborneol ist schon früher von Kotkowski dargestellt worden.[2]) Aus Phenylacetylen und Campher mit gepulvertem Ätzkali in einer Ausbeute von 17 Proz. der Theorie. Er gibt als Schmelzp. 33—34° und Siedep. 205° 14 mm an.

[1]) C. 1904, II. 187; Bl. 28, 922 (1902).
[2]) C. 1905, II. 1021.

Wir arbeiten ausschließlich mit *Phenylacetylen-magnesiumbromid* nach folgendem Ansatz: 9,6 g Magnesium (und einige Körnchen Jod), 44 g Bromäthyl werden in Äther in Reaktion gebracht. Dazu wird eine Lösung von 40 g Phenylacetylen in Äther unter Rühren und guter Kühlung langsam hinzugefügt und zum Schluß erwärmt man noch 24 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phenylacetylenmagnesiumbromid als schweres, in Äther unlösliches Öl ab. 60 g Campher, in Äther gelöst, werden unter Rühren hinzugegeben. Unter schwacher Erwärmung entsteht zunächst eine homogene Lösung, dann kocht man noch 24 Stunden auf dem Wasserbade; schon nach 3 Stunden scheidet sich unter starkem Stoßen eine weiße Additionsverbindung aus und nach 24 Stunden hat sich der Kolbeninhalt in eine feste, weiße, ziemlich harte Masse verwandelt. Nun bringt man Eis und verdünnte Salzsäure in den Kolben, schüttelt mit Äther aus, wäscht mit Soda und destilliert ab. Der Rückstand wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei unverbrauchtes Phenylacetylen und Campher übergehen. Der Destillationsrückstand wird wiederum ausgeäthert und der Äther über Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende Phenylacetylenborneol destilliert fast vollständig unter 13 mm Druck bei 190° ohne Vorlauf und unter Hinterlassung eines minimalen Rückstandes.

Für die optische Untersuchung destillierten wir den Körper im Hochvakuum von etwa $^1/_{10}$ mm Druck. Er ging dann bei 125—126° über. Das Destillat erstarrt zu schneeweißen rosettenartigen Gebilden. Es kam gelegentlich vor, daß der Körper noch halogenhaltig war, deswegen wurde später die Aufarbeitung so durchgeführt, daß nach der Zersetzung des Additionsproduktes durch Salzsäure festes Natriumcarbonat im Überschuß zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert wurde. Auf diese Weise konnte ein vollkommen halogenfreies Produkt erhalten werden.

0,2204 g Subst.: 0,6894 g CO_2, 0,1729 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O$	Ber. C 85,04	H 8,66
	Gef. „ 85,12	„ 8,76.

Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich, so daß das Umkrystallisieren auf Schwierigkeiten stieß. Dagegen gelang es schließlich, durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff oder in wäßrigem Alkohol gut ausgebildete Krystalle zu erhalten vom Schmelzp. 44—45°.

Dihydrophenylacetylenborneol. — Styrylborneol (II).

Eine Lösung von 15 g des Carbinols in 300 ccm Alkohol und 300 ccm Wasser und 225 ccm Essigsäureäthylester wird mit 30 g Nickelkatalysator unter normalem Druck und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Für 1 Molekül Wasserstoff berechnen sich 1417 ccm; die Hydrierung wurde deshalb unterbrochen, als 1440 ccm aufgenommen worden waren. Dann verjagte man den Alkohol und Essigester vermittelst Wasserdampfdestillation und unterbrach diese, sobald das Destillat trübe überzugehen begann. Der Rückstand samt dem Katalysator wurde dreimal mit viel Äther gründlich extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung blieben 14 g eines farblosen, dicken Öles zurück, das fast vollständig unter 11 mm Druck von 183—186° überdestillierte. Im Hochvakuum unter etwa $^1/_{10}$ mm Druck siedete der Körper von 106—107°.

0,2700 g Subst.: 0,8331 g CO_2, 0,2261 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,37	H 9,37
	Gef. „ 84,09	„ 9,38.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, war dieser Körper zweifellos nicht vollkommen reines Dihydroprodukt. Er enthielt vermutlich noch kleine Mengen der Acetylenverbindung, sowie der vollkommen hydrierten Substanz.

Tetrahydrophenylacetylen-borneol — Phenyläthyl-borneol (III).

15 g des Phenylacetylen-borneols wurden auf dieselbe Weise, wie vorhin beschrieben, mit Wasserstoff und Nickel reduziert. In 3 Stunden wurden 2990 ccm Wasserstoff aufgenommen; berechnete Menge für $2H_2 = 2834$ ccm. Die für die Reduktion zum Dihydroprodukt erforderliche Wasserstoffmenge war in diesem Fall in 35 Minuten aufgenommen worden. Das Tetrahydroderivat war ein farbloses, dünnflüssiges, geruchloses Öl, das unter 14 mm von 176—179° destillierte. Im Hochvakuum von $^1/_2$ mm siedete der Körper von 138—140°.

0,1705 g Subst.: 0,5228 g CO_2, 0,1542 g H_2O.

$C_{18}H_{28}O$	Ber. C 83,72	H 10,08
	Gef. „ 83,65	„ 10,12.

Merkwürdigerweise gelang die Synthese dieses Körpers aus Phenyläthyl-magnesiumbromid und Campher nicht.

Abspaltung von Wasser aus dem Tetrahydrophenylacetylen-borneol (Phenyläthyl-bornylen).

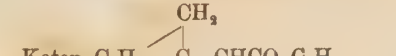
Als 10 g des Tetrahydroderivates mit 50 ccm technischer Ameisensäure 12 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt wurden, färbte sich die Lösung schwach gelb; man goß darauf in viel Wasser, ätherte aus und schüttelte die Ätherlösung mit Natriumcarbonat bis zur neutralen Reaktion. Die Destillation unter vermindertem Druck von 12 mm ergab, neben 3 g Vorlauf, 6 g eines dünnflüssigen Öles vom Siedep. 165—168°.

0,1568 g Subst.: 0,5170 g CO_2, 0,1300 g H_2O.

$C_{18}H_{24}$	Ber. C 90,00	H 10,00
	Gef. „ 89,95	„ 9,92.

Der Körper ist der Analyse nach ein Kohlenwasserstoff. Ob er tatsächlich die Konstitution eines Bornylenderivates besitzt, ist natürlich nicht sicher; Versuche zur Aufklärung der Konstitution wurden keine gemacht. Wir haben ferner Phenylacetylen-borneol mit einer Reihe von Wasser abspaltenden Mitteln behandelt, doch gelang uns hier die Überführung in einen Kohlenwasserstoff nicht.

Dagegen konnte Phenylacetylen-borneol leicht durch Kochen mit Ameisensäure in ein Keton umgewandelt werden; eine derartige Umlagerung ist vor kurzem von Kurt Meyer in einer interessanten Arbeit beschrieben worden.[1])



Keton C_8H_{14}—C=CHCO.C_6H_5.

70 g Phenylacetylen-borneol wurden mit 300 ccm technischer Ameisensäure 12 Stunden gekocht. Das schwarzbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen, ausgeäthert und der Ätherauszug zuerst mit Eiswasser, dann mit Sodalösung durchgeschüttelt. Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende, sehr dunkle Rückstand wurde unter vermindertem Druck destilliert. Unter 12 mm gingen von 193—196° 50 g eines zähflüssigen, gelbgrünen Öles über, welches auch im Kältegemisch nicht zum Erstarren zu bringen war.

0,1646 g Subst.: 0,5129 g CO_2, 0,1254 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O$	Ber. C 85,04	H 8,66
	Gef. „ 85,01	„ 8,53.

Semicarbazon. 20 g Keton und 14 g in möglichst wenig Wasser gelöstes Semicarbazidchlorhydrat wurden mit so viel Alkohol geschüttelt, bis klare Lösung entstanden war, und dann mit 14 g festem Kaliumacetat

[1]) Kurt Meyer, B. 54, 819 (1922).

versetzt. Man ließ 14 Tage stehen, in dieser Zeit hatte sich das Semicarbazon langsam an den Wänden abgesetzt. Das Ganze wurde nun mit viel Wasser vermischt und so lange unter häufigem Reiben mit einem Glasstabe stehen gelassen, bis die anfangs schmierige Masse fest und pulverig geworden war. Nach dem Absaugen und Trocknen (das Gewicht des trockenen Rohproduktes entsprach 94 Proc. der Theorie) wurde der Körper in heißem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit so viel Wasser versetzt, bis eben Trübung entstand. Der Körper krystallisiert in schneeweißen, drusig angeordneten, kleinen Prismen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Schmelzp. bei 155—156°.

0,1972 g Subst.: 23,6 ccm N_2 (17,5°, 748 mm).

$C_{19}H_{25}ON_3$ Ber. N 13,50 Gef. 13,57.

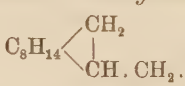
Wir benutzten dieses Semicarbazon, um daraus das Keton in ganz reiner Form für die optischen Untersuchungen zu erhalten. Eine Lösung von 10 g Semicarbazon in Alkohol wurde $^1/_2$ Stunde lang mit 30 ccm Salzsäure von 5 Proc. zum Sieden erhitzt. Das auf solche Weise erhaltene ganz reine, schwach gelbe Keton zeigte unter 12 mm Druck den Siedep. 193 bis 196°.

Phenylhydrazon. Molekulare Mengen von Keton und Phenylhydrazin wurden ohne Lösungsmittel miteinander vermischt, nach 14 Tagen hatte sich alles in eine steinharte Masse verwandelt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körner drusig verzweigte, schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 120—121°. Das Hydrazon ist sehr unbeständig, nach einigen Tagen fängt es an, sich gelb zu färben, nach 2 Wochen schon ist es in eine harzige Masse verwandelt.

0,1774 g Subst.: 12,9 ccm N_2 (20°, 742 mm).

$C_{24}H_{38}N_2$ Ber. N 8,14 Gef. 8,07.

Dihydro-derivat: *Phenyl-camphan-methyl-keton*,



Eine Lösung von 20 g des Ketons in 400 ccm 50-proc. Alkohol und 250 ccm Essigester mit 40 g Katalysator versetzt, wurde mit Wasserstoff geschüttelt. In 6 Stunden wurden 2 Liter absorbiert; berechnet für 2H 1888 ccm. Nach dem Verjagen des Alkohols und des Essigesters durch Wasserdampf wurde der Rückstand samt dem Nickelkatalysator mit Äther gründlich extrahiert. Das so gewonnene Reduktionsprodukt ging unter 13 mm Druck von 190—194° über und erstarrte sogleich in der Vorlage zu einer weißen, festen Masse und konnte bequem aus Alkohol umkrystallisiert werden. Der

Körper zeigte dann einen Schmelzp. 75—76° und bildete schöne, glänzende Blättchen.

0,2040 g Subst.: 0,6314 g CO_2, 0,1708 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,37	H 9,37
	Gef. „ 84,44	„ 9.37.

Phenylhydrazon. Das durch Vermischen von Keton und Phenylhydrazin erhaltene Hydrazon erstarrte nach dreiwöchentlichem Stehen zu einer kompakten Krystallmasse, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete der Körper hellgelb gefärbte, verzweigte Nadeln vom Schmelzp. 110—111°. Auch diese Substanz zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren.

0,2070 g Subst.: 14,5 ccm N_2 (15°, 751 mm).

$C_{24}H_{30}N_2$	Ber. N 8,09	Gef. 8,06.

Semicarbazon. Das nach dreiwöchentlichem Stehen gebildete Semicarbazon wurde, wie oben beschrieben, gereinigt. Es war in theoretischer Ausbeute ausgefallen und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol von 179—181°.

0,1256 g Subst.: 14,63 ccm N_2 (15°, 750 mm).

$C_{19}H_{27}ON_3$	Ber. N 13,42	Gef. 13,99.

Bei einem Versuch, das ungesättigte Keton durch Kochen mit Alkohol und Zink-Kupfer-Paar zu einem Pinakon zu reduzieren, wurde das hydrierte Keton rein erhalten. Das Semicarbazon zeigte den richtigen Schmelzpunkt (179—181°).

Phenylacetylen-campholketon (IV).

Zu einer Lösung von Phenylacetylen-magnesiumbromid aus 5 g Magnesium, 25 g Bromäthyl, 20 g Phenylacetylen, läßt man in einem geeigneten Dreihals-Kolben unter kräftigem Rühren 30 g Campholsäurechlorid in 150 ccm Äther im Verlauf von 1 Stunde hinzutropfen, während der Kolben durch eine Kältemischung stark gekühlt wird. Man läßt dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, das Additionsprodukt scheidet sich langsam ab. Man fügt zu dem Kolbeninhalt Eis und verdünnte Salzsäure, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt, um unveränderte Campholsäure zurückzugewinnen, mit ziemlich konzentrierter Kalilauge durch. Der nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat vom Lösungsmittel befreite Ätherauszug liefert beim Destillieren unter 10 mm Druck 3 g eines von 40—170° übergehenden Vorlaufs und 20 g Keton vom Siedep. 195—200°. Aus der alkalischen Lösung konnten 2 g Campholsäure ausgefällt werden. Das anfangs flüssige Keton erstarrt allmählich und

kann durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln erhalten werden, die den Schmelzp. 53—54° zeigen. Sollte das Keton zuerst halogenhaltig sein, so wird es mit etwas Kalilauge auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt.

0,1564 g Subst.: 0,486 g CO_2, 0,1208 g H_2O.

$C_{18}H_{22}O$	Ber. C 85,00	H 8,66
	Gef. „ 84,77	„ 8,64.

Dasselbe Keton kann auch unter Verwendung von Natrium-phenylacetylen dargestellt werden. 9,2 g Campholsäurechlorid in absolutem Äther gelöst, läßt man langsam zu Natrium-phenylacetylen, aus 5 g Phenylacetylen und 1,13 g Natrium in Ätherlösung hergestellt, tropfen. Die Ätherlösung färbt sich rot und kommt zum Sieden. Nach dem Stehen über Nacht wurde noch 2 Stunden gekocht. Beim Destillieren unter 13 mm Druck ging nach einem ziemlich großen Vorlauf (von 50—80°) das Keton bei 198° über und schmolz nach dem Festwerden bei 53°. Die nach diesem Verfahren erzielten Ausbeuten sind aber sehr viel schlechtere als beim Arbeiten mit dem Magnesiumderivat.

Phenylhydrazon. Eine Lösung molekularer Mengen von Keton und Phenylhydrazin in wenig Äthylalkohol wird über Nacht vollständig fest. Das Phenylhydrazon bildet aus Alkohol umkrystallisiert weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 137—138°.

0,1603 g Subst.: 11,4 ccm N_2 (17°, 744 mm).

$C_{24}H_{26}N_2$ Ber. N 8,14 Gef. N 8,10.

Hydrazon. Man erhitzt 2 g Keton mit 0,5 g Hydrazinhydrat 12 Stunden auf 180°, dann wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und über Pottasche getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein Öl zurück, das beim Reiben sofort erstarrt. Man erhält das Hydrazon nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in weißen, verzweigten Nadeln, welche den Schmelzp. 123—124° zeigen.

0,1077 g Subst.: 8,7 ccm N_2 (18°, 744 mm).

$C_{18}H_{24}N_2$ Ber. N 8,95 Gef. N 9,08.

Anlagerung von Methylalkohol an das Phenylacetylencampholketon. Als das rohe Keton mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt wurde, um es von kleinen Mengen Halogen zu befreien, wurde bei der Aufarbeitung ein dickes, gelbliches Öl gewonnen, das unter 13 mm Druck von 215—217° überdestillierte und nicht fest wurde. Wie die Analyse zeigte, hatte sich hier offenbar ein Molekül Methylalkohol an das ungesättigte Keton angelagert.

0,1424 g Subst.: 0,4167 g CO_2, 0,1152 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_2$	Ber. C 79,72	H 9,09
	Gef. „ 79,83	„ 9,05.

Diese Methoxyverbindung bildet ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 144—145°.

Dihydroderivat: Campholstyrylketon. (V).

Die Hydrierung erfolgte analog wie auf S. 196 beschrieben und war für 20 g Keton in 15 Minuten beendigt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging das Dihydroderivat unter 12 mm ohne jeden Vorlauf und merklichen Rückstand von 192—194° über, ein schwach gelb gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Öl.

0,2050 g Subst.: 0,6336 g CO_2, 0,1667 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O$	Ber. C 84,37	H 9,37
	Gef. „ 84,28	„ 9,10.

Der Körper verhält sich ganz ähnlich wie die schon früher beschriebenen, vom Camphol sich ableitenden[1]) Ketone, er reagiert nicht mit Semicarbazid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Tetrahydroderivat: Phenyläthylcampholketon. (VI).

Der Ansatz zur Hydrierung war derselbe wie in dem vorhin gegebenen Beispiel; Dauer 3 Stunden. Das Tetrahydroderivat zeigte nach 3-maligem Durchfraktionieren unter 10 mm Druck den Siedep. 178—181°. Farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl.

0,1320 g Subst.: 0,4056 g CO_2, 0,1203 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O$	Ber. C 83,72	H 10,08
	Gef. „ 83,83	„ 10,20.

Bei der Wiederholung der Synthese dieses Ketons nach Rupe und Jäggi (vgl. S. 188 Anm. 2) erzielten wir dadurch, daß wir das Campholsäurechlorid mit dem Phenyläthylmagnesiumbromid noch 24 Stunden kochten, eine sehr viel größere Ausbeute und ein reineres Produkt. Der Siedepunkt war genau der gleiche wie der des durch Hydrierung entstandenen Körpers. Jäggi gibt den Siedep. 182° unter 13 mm Druck an. Wie aus der Tabelle entnommen werden kann, stimmen die optischen Eigenschaften des synthetischen und des durch Hydrierung dargestellten Körpers soweit überein, daß an ihrer Identität nicht gezweifelt werden kann.[2]) Der synthetisch gewonnene Körper wurde analysiert:

0,1770 g Subst.: 0,5441 g CO_2, 0,1579 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O$	Ber. C 83,72	H 10,08
	Gef. „ 83,86	„ 9,98.

In analoger Weise ist das Styrylketon V zu VI hydriert worden. Dauer für 14 g 15 Minuten. Das Reduktionsprodukt destilliert ohne Vor-

[1]) Diss. Annalen 428, 166 (1921). Helv. 2, 375 (1919).

[2]) Die Körper 2 und 3 auf der Tabelle auf S. 187.

und Nachlauf bei 188—189° unter 13 mm Druck, im Hochvakuum (ca $^1/_{100}$ mm) bei 99—100°. Öl, in der Aufsicht farblos, in der Durchsicht schwach grünlich.

Polarisation $= d\frac{20}{4} = 0{,}9868$, 5 ccm-Röhre.

	C	D	Hg	F	
α	20,14°	25,25°	29,56°	37,58°	
$[\alpha]$	40,82°	51,17°	59,91°	76,34°	In 10-proc. Benzollösung
α	3,39°	4,28°	5,00°	6,25°	$d\frac{20}{4} = 0{,}8877$, 10 ccm-Röhre.
$[\alpha]$	38,19°	48,24°	56,32°	70,41°	

Das Acetylenketon ließ sich nach Clemmensen nicht reduzieren, dagegen leicht, als es mit Alkohol und Zinkkupferpaar gekocht wurde. Das Produkt, mikrokrystalline Drusen, Schmelzp. 133—134°, ist vielleicht das Pinakon.

Anschließend an die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen wurde noch die Einwirkung von *Phenylacetylenmagnesiumbromid* auf *Pulegon*, *Carvon*, *Tetrahydrocarvon* und *Menthon* studiert und es wurden dabei zahlreiche neue Verbindungen gewonnen, doch sind diese Arbeiten noch nicht abgeschlossen. Die vorläufigen Resultate finden sich in der Dissertation des einen von uns.[1])

Über optisch aktive Isonitrile und Nitrile.

Optisch aktives Amylisonitril. $C_5H_{11}NC$.

Unser Vorrat von 100 g opt. akt. Amylalkohol (Kahlbaum) besaß die opt. Drehung $(\alpha)_D^{20}$-5,70°; während das ganz reine von Marckwald[2]) dargestellte Präparat die Drehung -5,90° zeigte, so enthielt demnach unser Alkohol 96,6 Proc. rein opt. act. Amylalkohol.[3])

Zur Gewinnung des Isonitriles benützten wir die alte, aber ganz vorzügliche Methode von Gautier[4]), die wir etwas abänderten. Sie beruht darauf, daß bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Cyansilber eine Doppelverbindung des Isonitrils mit Cyansilber entsteht und diese Doppelbindung wird dann durch Cyankalium so zersetzt, daß sich Kaliumsilbercyanid bildet und freies Isonitril.

---

[1]) Karl Glenz: Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen opt. akt. Substanzen. Diss. Basel 1924.

[2]) B. **34**, 479 (1901). Klages und Sautter: B. **37**, 651 (1904).

[3]) Alle Vorversuche wurden natürlich, um das kostbare Material zu sparen, mit gewöhnlichem Amylalkohol durchgeführt.

[4]) A. ch. (**4**), 17. A. **146**, 119 (1868). Compt. rend. LXV, 468.

In einem Kolben mit Rückflußkühler erhitzt man 15 g Amyljodid[1]) und 25 g Cyansilber (2 Mol) in einem Ölbade vorsichtig auf 150°. Die Masse färbt sich durch und durch gelb und nach ca 15 Minuten bemerkt man den Anfang einer Reaktion. Man hebt den Kolben sofort aus dem Ölbad heraus; die Reaktion verläuft spontan unter Aufschäumen weiter, wenn sie nachläßt, so erreicht man durch vorsichtiges Eintauchen in das Heizbad, daß die Mischung einen homogenen gelb-grünen, ja nicht braun gefärbten, Brei bildet. In ihm ist die Doppelverbindung von Isonitril mit Cyansilber, darauf schwimmen Tropfen von unverändertem Amyljodid. Dieses letztere entfernten wir, freilich unter starken Verlusten durch 30-maliges Auswaschen des ersten Reaktionsproduktes mit Äther. Das von Amyljodid befreite Doppelsalz — Cyansilber-Isonitril — wurde mit einer konzentrierten Lösung von 20 g Cyankalium zusammengebracht, wobei sich unter schwacher Erwärmung das Isonitril als Öl abscheidet und mit Wasserdampf übergetrieben wird. Nach der üblichen Verarbeitung siedet das Amylisonitril im Kolonnenapparat bei 137—138°, 745 mm. Der Körper scheint beständig zu sein, da sein Siedepunkt sich nach 3 Monaten nicht geändert hatte. Die Ausbeute an vollkommen halogenfreiem Produkt betrug 60 Proc. der Theorie.[2]) Durch Verseifung einer Probe von 1,2 g mit 5-proc. Salzsäure wurde die Abwesenheit von normalen Nitril scharf nachgewiesen. Der Abdampfrückstand war frei von Salmiak und wog 1,3 g; 1,31 g Amylaminchlorhydrat war zu erwarten gewesen.

Optisch aktives Amylcyanid. $C_5H_{11}CN$. 45 g Amyljodid in 200 ccm 50-proc. Alkohol gelöst erwärmte man 12 Stunden mit 30 g fein gepulvertem Cyankalium auf dem Wasserbade. Die stark braun gefärbte Lösung wurde in viel Wasser gegossen, ausgeäthert, mit ganz verdünnter Salzsäure (zur Entfernung von kleinen Mengen Isonitril) und dann mit Soda durchgeschüttelt. Das Cyanid zeigte den Siedep. 155—157° unter 735 mm Druck. Ausbeute 16 g.

Optisch aktives Hexylamin.[3]) $C_6H_{13}NH_2$.

In einem mit Rührwerk versehenen Kolben wurde eine Lösung von 11 g Amylcyanid in 100 ccm absolutem Alkohol unter kräftigem Turbinieren allmählich mit 16 g Natrium versetzt, so daß das Metall in feinen Kügelchen herumgeschleudert wurde. Zum Schlusse gab man noch 80 ccm Alkohol hinzu und erwärmte 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde sauer gemacht und zur Trockne eingedampft. Das rohe Hexylamin-

---

[1]) Siedep. 146—147°, 748 mm; dargestellt aus 50 g Alkohol, 72 g Jod unter vorsichtigem Eintragen von 5,8 g gelben Phosphors. Ausbeute 87,5 g Jodid.

[2]) Die Analyse des nach demselben Verfahren dargestellten inaktiven Amylisonitrils ist schon von Gautier ausgeführt worden.

[3]) A. W. Hofmann, B. 15, 771 (1882).

chlorhydrat wog 13,5 g. Zu dem Salz wurde in einem Destillierkolben sehr konzentrierte Kalilauge zugetropft, gleichzeitig der Kolben auf 150° erwärmt. Die Base destillierte mit etwas Wasser über und wurde durch mehrfach wiederholtes Zufügen von festem Kaliumhydroxyd entwässert. Sie destillierte unter gewöhnlichem Druck von 120—124°. Ausbeute 8 g.

In der Absicht noch ein zweites, wenn möglich cyclisches, opt. akt. Isonitril darzustellen, versuchten wir zunächst ausgehend vom *Camphyljodmethan* dieses mit Cyansilber umzusetzen.

Das noch unbekannte Camphyljodmethan wurde auf folgende Weise gewonnen. 50 g Camphylbrommethan wurden 8 Stunden lang mit einer Lösung von 50 g Kaliumjodid in 500 ccm Alkohol gekocht. Dann wurde vom Kaliumbromid abfiltriert und der Alkohol so weit als möglich abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des über Chlorcalcium getrockneten Äthers hinterblieb eine krystallinische Masse (50 g). Zur Reinigung wurde in Alkohol gelöst und Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzugefügt. Das Camphyljodmethan bildet schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 56—57°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Benzin, etwas schwerer in Aceton.

0,1814 g Subst.: 0,1458 g AgJ.

$C_{11}H_{17}OJ$ Ber. J 43,46 Gef. J 43,45.

Indessen blieben alle Versuche, dieses Jodderivat nach der Methode von Gautier mit Cyansilber umzusetzen, vollkommen erfolglos.

Wir entschlossen uns deshalb ein cyclisches, opt. akt. primäres Amin nach der Hofmannschen Reaktion in ein Isonitril zu verwandeln. Merkwürdigerweise versagte die Reaktion vollsändig beim *α-Aminocampher* und beim *Menthylamin.* Sie gelang dagegen beim *Methylcyclohexylamin.*

Zur Gewinnung des *opt. akt. Methylcyclohexanons*-3 aus Pulegon sind verschiedene Verfahren angegeben, von denen uns keines recht befriedigen wollte. Schließlich modifizierten wir alle beschriebenen Verfahren zu einer sehr einfachen Methode. 30 g Pulegon gelöst in 50 ccm Alkohol wurden mit 20 g Schwefelsäure von 30 Proc. 48 Stunden lang zum schwachen Sieden erhitzt. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und unter Zusatz von Kochsalz ausgeäthert, der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck wurde ein aus 3,8 g bestehender Vorlauf (Aceton) erhalten, 13 g Methylcyclohexanon vom Siedep. 164—170° und 5,4 g Pulegon. Dieses entspricht einer Ausbeute von 61 Proc. d. Th.[1]). Der Hauptvorteil dieses Verfahrens ist der, daß das Keton

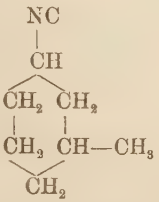
[1]) Diese Ausbeute läßt sich offenbar nicht verbessern, es dürfte hier ein Gleichgewicht sich einstellen, da, wie Wallach (Ann. **300**, 268 (1898) gefunden hat, Methylcyclohexanon sich mit Aceton kondensieren läßt.

sofort in großer Reinheit erhalten wird von der höchsten bisher beobachteten Drehung von $\alpha_D = +12{,}79^0$[1]).

Oxim[2]). Das Oxim wurde in üblicher Weise mit einer durch Natronlauge alkalisch gemachten Hydroxylaminlösung dargestellt. Die Ausbeute an reinem Körper betrug 98 Proc. d. Th.

Methylcylohexylamin. Durch Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol erhielten wir primäres Amin; aus 90 g Oxim 99 g des Chlorhydrates = 94 Proc. d. Th. Daraus konnten 55 g des freien Amines gewonnen werden. Siedep. 150—151° unter 746 mm Druck.

Methylcyclohexyl-isonitril.



Zu einer Lösung von 50 g Kalilauge in 160 ccm Alkohol ließ man eine Lösung von 20 g Base in 40 g Chloroform zutropfen, so daß immer eine lebhafte Reaktion im Gange blieb. (Mehr als die angegebene Menge zu verwenden ist nicht tunlich). Nach dem Versetzen mit Wasser wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Ätherlösung mehrfach mit 10-proc. Essigsäure durchgeschüttelt, um die nicht in Reaktion getretene Base zurückzugewinnen. Aus 80 g Amin wurden 45 g Base zurückerhalten. Der Äther wird über Pottasche getrocknet und vermittelst einer 40 cm hohen Kolonne, mit Raschig-ringen gefüllt, abdestilliert. Der Rückstand lieferte beim Destillieren unter 10 mm Druck 9 g eines leicht beweglichen Öles vom Siedep. 67—69°, der sich auch beim wiederholten Destillieren nicht änderte.[3])

---

[1]) Zelinsky fand für ein durch das Oxim gereinigtes Keton $\alpha_D = 11{,}4^0$ (B. 30, 1533 (1897).

[2]) A. 289, 338 (1896).

[3]) Während uns das ekelhaft riechende Amylisonitril keine bemerkenswerten physiologischen Eigenschaften zu besitzen schien, hatten wir den Eindruck, als ob das cyclische Isonitril ein viel stärkeres Gift sei. Es riecht im ersten Augenblicke nicht unangenehm, aromatisch, dann aber wird der Geruch abscheulich. Er veranlaßt Kopfschmerzen, Kratzen im Kehlkopfe und vor allem eine länger dauernde, starke nervöse Depression, die sich durch große Mattigkeit und Abgeschlagenheit kennzeichnet.

0,1900 g Subst.: 0,5370 g CO_2, 0,1874 g H_2O; 0,130 g Subst.: 12,85 ccm N_2 (12°, 735 mm).

$C_6H_{13}N$	Ber.	C 77,99	H 10,64	N 11,37
	Gef.	„ 77,08[1])	„ 11,03	„ 11,12.

Benzylidenderivat des opt. akt. Hexylamins.

Wenn man 10 g Hexylamin mit 10 g Benzaldehyd vermischt, so tritt sofort starke Erwärmung auf und das Gemisch trübt sich infolge Wasserabspaltung. Man erwärmt noch 5 Stunden auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, äthert aus und trocknet über Pottasche. Das Benzylidenhexylamin das in einer Ausbeute von 75 Proc. d. Th. erhalten wurde, siedet unter 13 mm Druck bei 130—132°. Farblose Flüssigkeit, ihr Geruch erinnert an Hexylamin und Benzaldehyd.

0,1330 g Subst.: 0,4022 g CO_2, 0,1206 g H_2O.

$C_{13}H_{19}N$	Ber.	C 82,54	H 10,05
	Gef.	„ 82,47	„ 10,14.

Diese Schiffsche Base zeichnet sich durch besonders leichte Hydrolisierbarkeit aus. Bei einem Versuche, die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes durch Schütteln mit ganz verdünnter Salzsäure von der nicht in Reaktion eingetretenen Base zu befreien, wurde die Verbindung quantitativ in ihre Komponenten zerlegt.

[1]) Schon Nef schreibt in seiner bekannten Abhandlung (A. 270, 276), daß diese Isonitrile wegen ihrer großen Neigung zur Polymerisation nur mit großer Schwierigkeit verbrannt werden können und daß man fast immer zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff erhält. Wir können diese Beobachtung nur bestätigen. Auch beim Verbrennen mit Bleichromat und mit feuchtem Sauerstoff stimmten die Zahlen für Kohlenstoff nur ungenügend.

Curriculum vitae.

Ich, Karl Glenz von Basel, bin geboren am 19. August 1899 in Basel, als Sohn des Karl Glenz, Bankbureauchef, und dessen Ehefrau Louise geb. Haas. Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann die untere und obere Realschule und erwarb an letzterer im Herbst 1918 das Reifezeugnis.

Hierauf wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert und widmete mich dem Chemiestudium. Zuerst arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter in anorganischer Chemie und absolvierte im Sommer 1920 das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Dann trat ich in die organische Abteilung über unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommer 1921 war ich Vorlesungsassistent und bestand das organische Verbandsexamen. Seitdem arbeitete ich an meiner Dissertation als Privatassistent im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. H. Rupe und habe diese im Wintersemester 1922/23 abgeschlossen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Rupe, Fichter, Bernoulli, Ruggli, Faust, Schmidt, Preiswerk, Hagenbach, Zickendraht, Veillon.

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine Ratschläge und vielen Belehrungen, die ich während meiner Assistentenzeit erfahren durfte.